

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   9 月 1 7 日  
Date of Application:

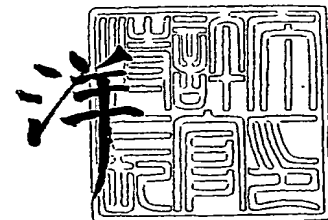
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 7 1 9 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 2 7 1 9 8 4 ]

出   願   人            独 立 行 政 法 人 産 業 技 術 総 合 研 究 所  
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 1 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2004004895  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 4/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所  
                        つくばセンター内  
    【氏名】 周 豪慎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所  
                        つくばセンター内  
    【氏名】 本間 格  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301021533  
    【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所  
    【代表者】 吉川 弘之  
    【電話番号】 029-862-6155  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 220262  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えているナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスからなる電極で構成されていることを特徴とする二次電池。

**【請求項 2】**

細孔の平均直径が 2 nm～10 nmであることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

**【請求項 3】**

六方体又は立方体構造を持つナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスのフレームワークの中に、数ナノオーダーの均一な微結晶酸化物を備えていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の二次電池。

**【請求項 4】**

フレームワークの壁の厚さが 2～9 nmであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 5】**

ナノサイズ微結晶酸化物が、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  から選択した 1 種以上の金属酸化物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 6】**

ガラス相が、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$  又は  $\text{B}_2\text{O}_3$  から選択した 1 種以上の無機酸化物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 7】**

ガラス相は、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  から選択した 1 種以上の異種金属酸化物を、前記ガラス相に対してモル比で 2%～60% を含む多元系ガラス相であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 8】**

ネットワーク状ガラス相の中に、イオン導電性或いは電子導電性の異種金属酸化物を、ガラス相に対してモル比で 2%～60% を添加することにより、フレームワークの中にイオン電導パスと電子電導パスの両方を有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 9】**

ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスを二次電池の電極として利用し、充電（或いは放電）レートを  $0.1 \text{ A/g}$  より 10 倍（ $1.0 \text{ A/g}$ ）、さらには 100 倍（ $10 \text{ A/g}$ ）まで高くしても、充電（或いは放電）のエネルギー密度はレートが  $0.1 \text{ A/g}$  時の 6～7 割以上を保つことを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 10】**

ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスを二次電池の電極として利用し、表面積の増加により、活物質の酸化物に対して、充電・放電容量が最大理論容量の 1.0 倍から 5.0 倍の大容量を有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 11】**

ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスを二次電池の電極として利用し、充電・放電レートを  $0.1 \text{ A/g}$  より 10 倍（ $1.0 \text{ A/g}$ ）、さらには 100 倍（ $10 \text{ A/g}$ ）まで高くしても、高可逆率が 95% 以上を有していることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の二次電池。

**【請求項 12】**

ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスをリチウムの電極として利用し、充電・放電レートを  $0.1 \text{ A/g}$  より 10 倍（ $1.0 \text{ A/g}$ ）、さらには 100 倍（ $10 \text{ A/g}$ ）まで高くしても、数百サイクルの充・放電サイクル後に、初期容量の 6 から 7 割以上の高可逆容量を有していることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の二次電池。

池。

【請求項 13】

異種金属酸化物を微量添加したナノサイズ微結晶金属酸化物-無機酸化物のガラス相-異種金属酸化物は、充電・放電レートを  $0.1 \text{ A/g}$  より 100 倍、500 倍、1000 倍のレートにした場合においても、レートが  $0.1 \text{ A/g}$  時の 4 割から 7 割以上の高可逆容量を有していることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 14】

高可逆率 ( $r > 95\%$ ) を有していることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 15】

リチウムイオンの酸化・還元を利用したことを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載のキャパシタ、スーパーキャパシタ等リチウム貯蔵デバイス。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】二次電池及びリチウム貯蔵デバイス

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、充電型電池、特にリチウム電池の電極として用いるためのナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス電極材料を備えた二次電池に関する。

## 【背景技術】

【0002】

現在、世界で10兆円規模のリチウム電池、特に充電型(2次)リチウム電池の正極、負極ともに、活物質として、金属酸化物が良く使われている。

従来型の活物質とした金属酸化物系は、粒子のサイズが大きくて、高速2次電池に要求されて電子電導パスとイオン電導パスが共存していないため、ハイレートの充・放電の達成は難しい。

電池の性能をアップするためには、粒子或いは細孔の微細化及び高比表面積化が要求されるが、しかしながら、今日まで提案されている色々な微細化方法は、ハイレートの充・放電条件で、安定な高容量までには至っていないのが、現状である。

【0003】

このようなことから、高い充電又は放電レートにしても高可逆容量と優れたサイクル特性を有する金属酸化物の合成が望まれている。

金属酸化物材料の中に、メソポーラス金属酸化物が挙げられる。この規則配列した空孔を持つメソポーラス金属酸化物は、Stucky等により1998年に報告されたものである(非特許文献1参照)。

【0004】

しかし、これらのメソポーラス金属酸化物はアモルファスであるため、電極材料として安定性に欠けているという問題があった。我々は2004年ナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラスの合成に成功した(非特許文献2と特許文献1参照)。

このナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラスは多くの注目を集め、触媒の担体又は色素増感型太陽電池、リチウム貯蔵材料、電気化学2層キャパシタ(EDLCs)としての用途が提案された。

【非特許文献1】P.Yang, D.Zhao, D.I.Margolese, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, Nature, 1998, 396, 152

【非特許文献1】D.Li, H.Zhou, I.Honma, Nature Materials, 2004, 3, 65

【特許文献1】特願2003-386694

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明で解決しようとする課題は、(1)ナノポーラス構造のフレームワークの中に活物質金属酸化物のナノ微結晶を有する三次元構造を持つメソポーラス金属酸化物を製造すること、(2)ナノポーラス構造のフレームワークの中に電子電導パスとイオン電導パスを有すること、(3)10A/gハイ充・放電レートでも、容量には、数百サイクル後にも高い可逆容量(例えば: $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ :  $x=0.5\sim0.8$ )を維持させること、(4)充・放電レートが0.1A/gから0.5A/g、2.0A/g、10A/gまで上げて、高い可逆充・放電容量(例えば: $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ :  $x=0.5\sim0.8$ )を維持することができる金属酸化物系電極材料を備えた二次電池の開発である。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上記微結晶性メソポーラス金属酸化物の特性を活かし、二次電池への適用が可能であることの知見を得た。

本発明は、この知見にもとづいて、

1) 規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えているナノサイズ微結晶酸化物

ーガラス複合メソポーラスからなる電極で構成されていることを特徴とする二次電池、2) 細孔の平均直径が2 nm~10 nmであることを特徴とする上記1記載の二次電池、3) 六方体又は立方体構造を持つナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスのフレームワークの中に、数ナノオーダーの均一な微結晶酸化物を備えていることを特徴とする上記1又は2記載の二次電池、4) フレームワークの壁の厚さが2~9 nmであることを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の二次電池、5) ナノサイズ微結晶酸化物が、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ から選択した1種以上の金属酸化物であることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の二次電池、を提供する。

#### 【0007】

本発明はまた、

6) ガラス相が、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{B}_2\text{O}_3$ から選択した1種以上の無機酸化物であることを特徴とする上記1~5のいずれかに記載の二次電池、7) ガラス相は、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ から選択した1種以上の異種金属酸化物を、前記ガラス相に対してモル比で2%~60%を含む多元系ガラス相であることを特徴とする上記1~6のいずれかに記載の二次電池、8) ネットワーク状ガラス相の中に、イオン導電性或いは電子導電性の異種金属酸化物を、ガラス相に対してモル比で2%~60%を添加することにより、フレームワークの中にイオン電導パスと電子電導パスの両方を有することを特徴とする上記1~6のいずれかに記載の二次電池、9) ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスをリチウム2次電池の電極として利用し、充電(或いは放電)レートを0.1 A/gより10倍(1.0 A/g)、さらには100倍(10 A/g)まで高くしても、充電(或いは放電)のエネルギー密度はレートが0.1 A/g時の6~7割以上を保つことを特徴とする上記1~8のいずれかに記載の二次電池、を提供する。

#### 【0008】

本発明はまた、

10) ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスをリチウム2次電池の電極として利用し、表面積の増加により、活物質の酸化物に対して、充電・放電容量が最大理論容量の1.0倍から5.0倍の大容量を有することを特徴とする上記1~9のいずれかに記載の二次電池、11) ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスをリチウム2次電池の電極として利用し、充電・放電レートを0.1 A/gより10倍(1.0 A/g)、さらには100倍(10 A/g)まで高くしても、高可逆率が95%以上を有していることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の二次電池、12) ナノサイズ微結晶酸化物ーガラス複合メソポーラスをリチウムの電極として利用し、充電・放電レートを0.1 A/gより10倍(1.0 A/g)、さらには100倍(10 A/g)まで高くしても、数百サイクルの充・放電サイクル後に、初期容量の6から7割以上の高可逆容量を有していることを特徴とする上記1~11のいずれかに記載の二次電池、13) 異種金属酸化物を微量添加したナノサイズ微結晶金属酸化物ー無機酸化物のガラス相ー異種金属酸化物は、充電・放電レートを0.1 A/gより100倍、500倍、1000倍のレートにした場合においても、レートが0.1 A/g時の4割から7割以上の高可逆容量を有していることを特徴とする上記1~11のいずれかに記載の二次電池、14) 高可逆率( $r > 95\%$ )を有していることを特徴とする上記1~13のいずれかに記載の二次電池、15) リチウムイオンの酸化・還元を利用したことを特徴とする上記1~15のいずれかに記載のキャパシタ、スーパーキャパシタ等リチウム貯蔵デバイス、を提供する。

#### 【0009】

また、本発明は、

16) ブロック高分子又は界面活性化剤を鋳型とし、金属アルコキシド又は金属の塩化物、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 又は $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)の水溶液又はこれらをエタノール等のアルコールに溶かした溶液に、塩酸(HCl)を加える工程、ソルゲル法によってガラス相の金属酸化物ー無機酸化物複合メソストラクチャ構造を有する粉末を製造する工程、室温~90°Cで熟成させゲル化させる工程、これを空气中350-400°Cで加熱処理することによってプロ

ック高分子又は界面活性化剤を除去しガラス相の金属酸化物-ガラス相複合メソポーラス粉末を製造する工程、更にこれを400-700°Cで熱処理することによってガラス相の金属酸化物を微結晶に相転移させる工程からなることを特徴とするナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラスからなる電極で構成された二次電池の製造方法。17) 合成段階で $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ などの異種金属酸化物を微量添加し、多元ガラス相を有するナノサイズ微結晶酸化物-無機酸化物のガラス相-異種金属酸化物(- $\text{MnO}_2$ , - $\text{NiO}$ , - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , - $\text{CuO}$ , - $\text{Li}_2\text{O}$ , - $\text{WO}_3$ , - $\text{SnO}_2$ など)からなることを特徴とする前記16記載のナノサイズ微結晶金属酸化物-無機酸化物のガラス相-異種金属酸化物メソポーラスからなる電極で構成された二次電池の製造方法、を提供する。

#### 【発明の効果】

##### 【0010】

三次元構造を有するナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜の製造方法は、極めて簡便な方法であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと構造を制御することが可能であり、表面積が大きく、規則正しく整列した六方(ヘキサゴナル)又は立方(キュービック)型構造を備え、ポーラス構造のフレームワークはナノサイズ微結晶金属酸化物微結晶と僅かなガラス相( $\text{SiO}_2$ 或いは $\text{P}_2\text{O}_5$ )により構築される。以上によるナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラス粉末又は薄膜、及びさらに電子電導パスとイオン電導パスを有するナノサイズ微結晶金属酸化物-無機酸化物のガラス相-異種金属酸化物メソポーラスを得ることができる。

また、これによって、早い充・放電レート(例えば、10A/g、20A/g、50A/g)にもかかわらず、容量が大きく、充放電サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。数百サイクルをした後にも高可逆率( $r > 96\%$ )を維持している。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0011】

以下に本発明の具体例を示すが、本発明はこれらの具体例になんら拘束されるものではない。

本発明の3次的に均一な細孔(ポア)が規則的に配列ナノサイズ微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )-無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスからなる電極は、充電又は放電0.1A/gのレートで320~380mAh/g、10A/gのレートで220~280mAh/gなどの高可逆容量を有している。

細孔の平均直径は2 nm~6 nmであり、六方体又は立方体構造を持つメソポーラス $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ のフレームワークの中に、数ナノオーダー(2~7 nm)のアナタゼ $\text{TiO}_2$ の微細結晶が沢山詰まっている。

##### 【0012】

図1に、本発明のナノサイズ微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )-無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスの小角X線回折(XRD)パターンと広角X線回折パターンを示す。

小角X線回折(XRD)パターンでは、六方晶構造の(100)、(110)及び(200)の回折ピークが見られる。

また、広角X線回折パターンでは、アナタゼ $\text{TiO}_2$ 構造の(101)、(004)、(200)、(211)と(204)の5個の回折ピークがはっきり見られる。このようなブロードな回折ピークは、アナタゼ $\text{TiO}_2$ の微細結晶のサイズが大体4~5ナノであることを示唆している。

##### 【0013】

図2に、本発明の3次的に均一な細孔(ポア)が規則的に配列した微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )-無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスの透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す。約4 nmの均一な細孔(ポア)を有する整列した六方体構造を有する微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )-無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスが確認できる。

本発明の3次的に均一な細孔(ポア)が規則的に配列した微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )-無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスの1.0V~4.0V(v.s.  $\text{Li}^+/\text{Li}^+$ )の電位におけるサイクリックボルタンメトリーを図3に示す。スキャン速度は0.1 mV

/s である。

#### 【0014】

また、3次元的に規則的に配列した均一な細孔（ポア）を有する微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )—無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスの定電流充・放電特性を図4に示す。充・放電の電流密度は0.1A/g、0.5A/g、2A/g、10A/gである。定電流充放電することにより、アナタゼ $\text{TiO}_2$ へリチウムのインターカレーション容量を測定することが出来る。

放電（還元）プロセスでは、電流密度は0.1A/g、0.5A/g、2A/gと10A/gに対して、放電容量はそれぞれ382mAh/g、373mAh/g、347mAh/gと257mAh/gである。また、電流密度は0.1A/g、0.5A/g、2A/gと10A/gに対して、充電容量はそれぞれ347mAh/g、342mAh/g、333mAh/gと243mAh/gである。

#### 【0015】

図5に、3次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )—無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスのサイクル特性（充・放電の電流密度=10A/g）を示す。

2回目の放電容量（リチウムのインターカレーション）と充電容量（リチウムのデインターカレーション）は、ほぼ240mAh/g ( $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $x=0.7$ )前後であり、充放電の数百サイクル後でも約180mAh/g ( $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $x=0.5-0.6$ ) 前後で安定している。

以上、微結晶金属酸化物については、代表的な $\text{TiO}_2$ を用いた場合について説明したが、他の微結晶金属酸化物である $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ についても、またこれらの混合物についても、同様な結果を得ることができた。

ガラス相については( $\text{P}_2\text{O}_5$ )を用いて説明したが、他の材料すなわち $\text{SiO}_2$ 又は $\text{B}_2\text{O}_3$ の無機酸化物でも同様の結果が得られた。

#### 【0016】

図6に、3次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )—無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )—異種金属酸化物( $\text{CuO}$ と $\text{SnO}_2$ )メソポーラスの定電流充・放電特性を示す。

放電の電流密度が20A/gの時に、 $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SnO}_2$ と $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CuO}$ の放電容量密度は、それぞれ65mAh/g、195mAh/gと270mAh/gである。

また、 $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SnO}_2$ に対して、放電（還元）プロセスでは、電流密度は10A/g、20A/g、50A/gに対して、放電容量はそれぞれ、230mAh/g、195mAh/g、178mAh/gである。

#### 【0017】

電子電導性を有する異種金属酸化物を微量添加することによって、微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )—無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスのフレームワーク中のガラスネットワークにおいて、電子電導性金属酸化物による電子電導パスが構築された。

それによって、さらなる高速定電流充・放電特性が良くなる。図6の $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SnO}_2$ と $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CuO}$ の結果はそれを示唆している。

この他、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3$ から選択した1成分以上を添加しても、同様の効果が得られた。

#### 【0018】

本発明の3次元的に均一な細孔（ポア）が規則的に配列した微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )—無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )メソポーラスと微結晶金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )—無機酸化物のガラス相( $\text{P}_2\text{O}_5$ )—異種金属酸化物( $\text{CuO}$ と $\text{SnO}_2$ )メソポーラスの大電流充・放電の容量から求めたエネルギー密度とパワー密度は、電気自動車に要求されるスーパーキャパシタの目標値を超えている。

つまり、微結晶金属酸化物—無機酸化物のガラス相—異種金属酸化物メソポーラスは、スーパーキャパシタとして、電気自動車への応用も可能であることを示すものである。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0019】

本発明の、微結晶金属酸化物 ( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{Cr}$



$O_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $WO_3$ ,  $SnO$ ,  $SnO_2$  から選択した 1 種以上の金属酸化物)－無機酸化物のガラス相 ( $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  から選択した 1 種以上)－異種金属酸化物 ( $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Li_2O$ ,  $WO_3$ ,  $SnO_2$  から選択した 1 種以上) からなるメソポーラスは、2 次電池(リチウム 2 次電池を含む)、電気化学キャパシタ、表面擬似容量キャパシタ、スーパーキャパシタ等エネルギー貯蔵デバイスへの応用が可能である。

#### 【0020】

本発明の、三次元構造を有する 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物－無機酸化物のガラス相－異種金属酸化物メソポーラスは、製造工程が極めて簡便であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと構造を制御することが可能である。

また、表面積が大きく、規則正しく整列した六方晶(ヘキサゴナル)又は立方晶(キュービック)構造を備えており、特に、フレームワークの中に、数ナノオーダー(2～7 nm)の活物質である金属酸化物の微細結晶が、多数詰まっている構造を有する。

ナノ細孔の中に、電解液とリチウムイオンが簡単に入るので、ナノ細孔がイオン電導パスとなり、またガラス相に添付した異種金属酸化物が電子電導ガスとなる特徴を備えている。これらの特徴を利用して、さらに高速充・放電の二次電池用電極材料への応用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0021】

【図 1】 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $TiO_2$ )－無機酸化物のガラス相( $P_2O_5$ )メソポーラスの小角 X 線回折パターンと広角 X 線回折パターンを示す図である。

【図 2】 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $TiO_2$ )－無機酸化物のガラス相( $P_2O_5$ )メソポーラスの透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す図である。

【図 3】 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $TiO_2$ )－無機酸化物のガラス相( $P_2O_5$ )メソポーラスのサイクリックボルタモグラムである。

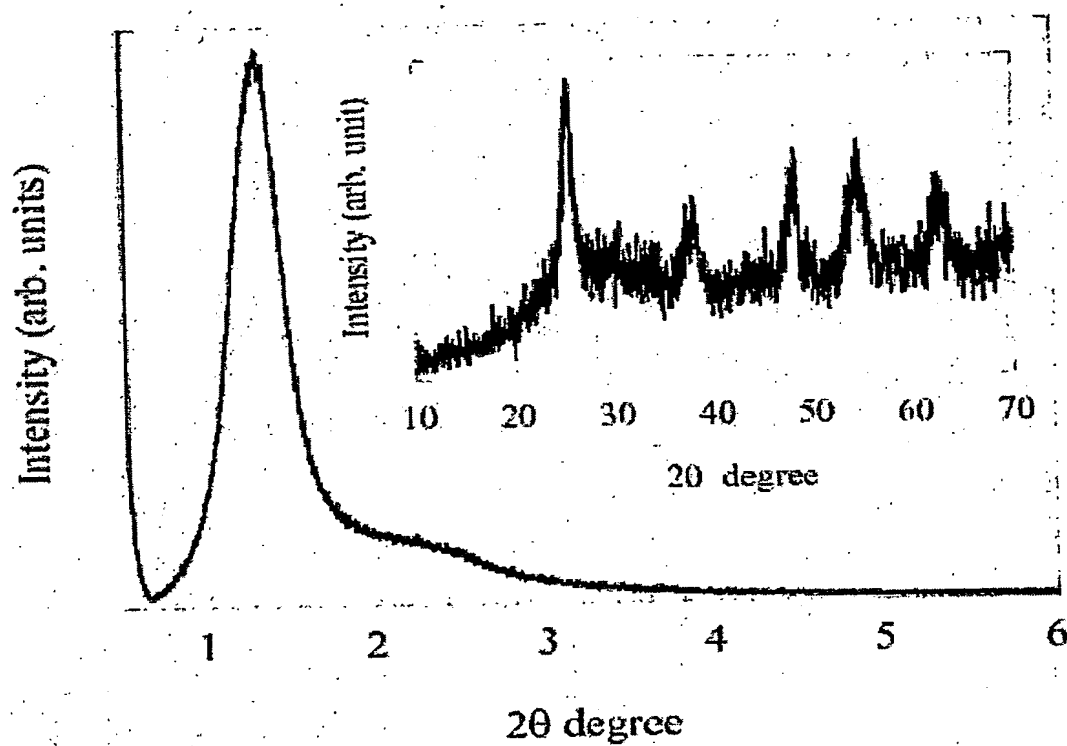
【図 4】 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $TiO_2$ )－無機酸化物のガラス相( $P_2O_5$ )メソポーラスの定電流充・放電特性を示す図である。

【図 5】 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $TiO_2$ )－無機酸化物のガラス相( $P_2O_5$ )メソポーラスのサイクル特性を示す図である。

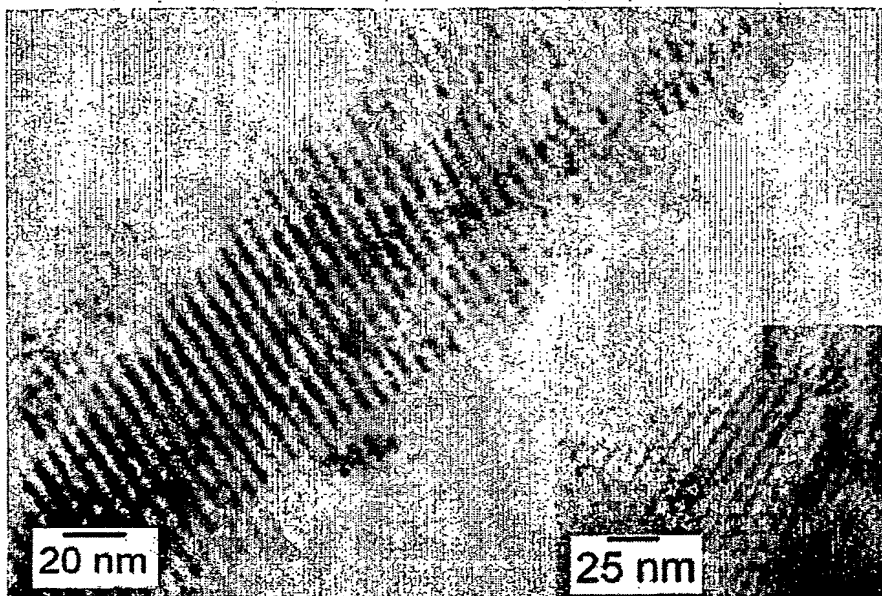
【図 6】 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御された微結晶金属酸化物( $TiO_2$ )－無機酸化物のガラス相( $P_2O_5$ )－異種金属酸化物( $CuO$ と $SnO_2$ )メソポーラスの定電流充・放電特性を示す図である。

【書類名】図面

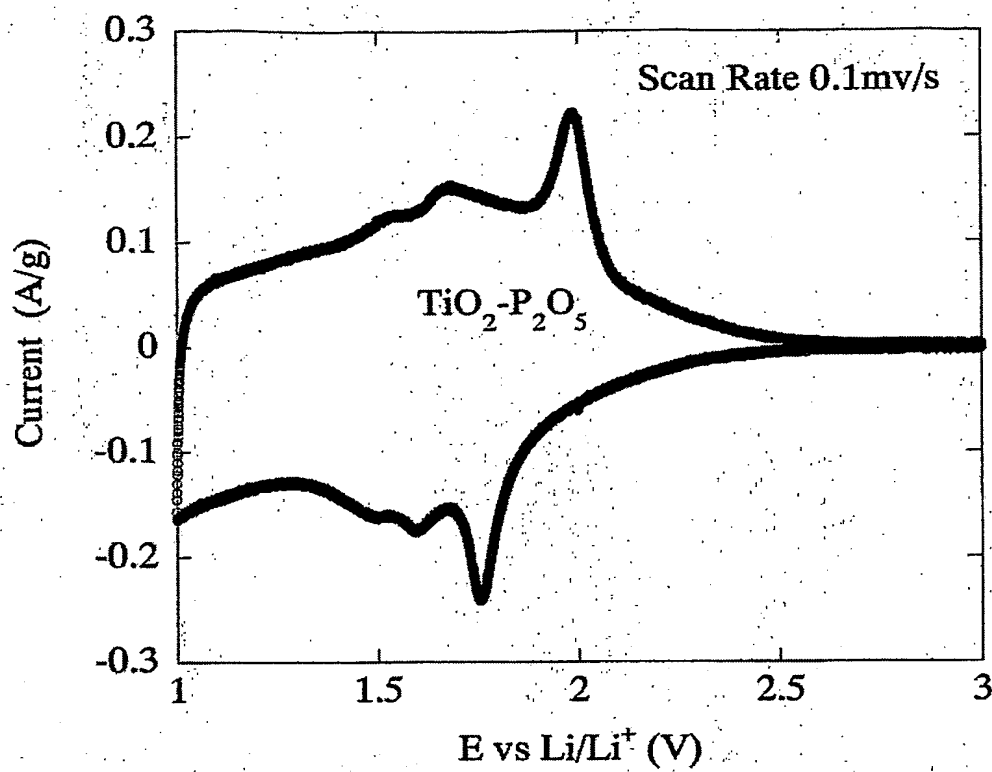
【図 1】



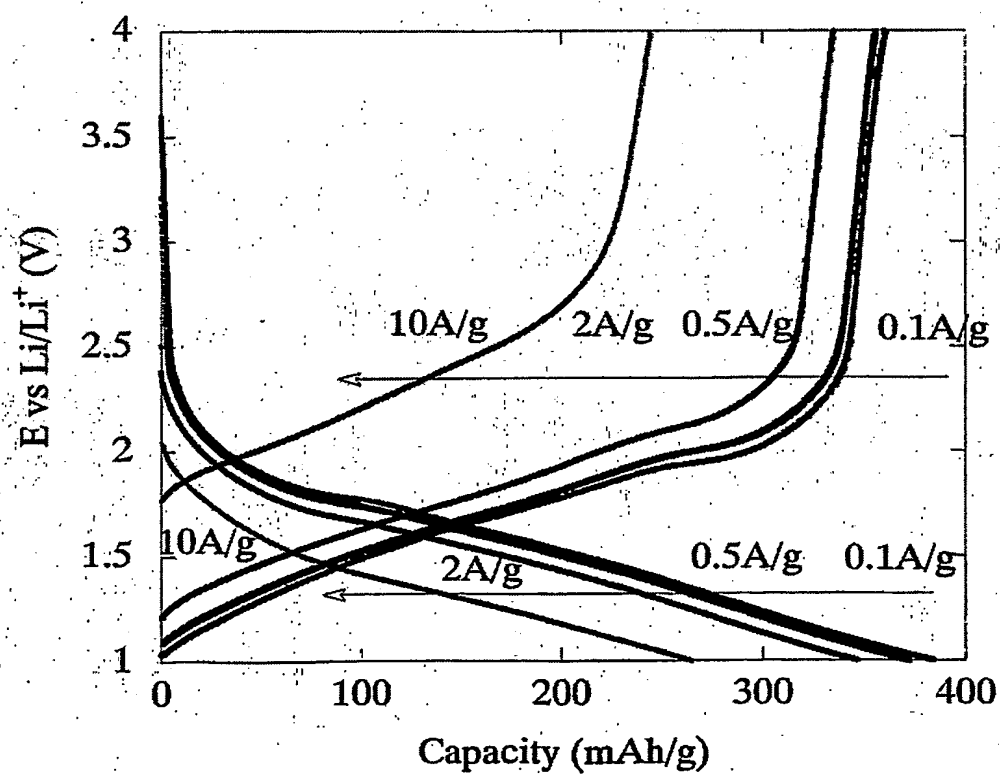
【図 2】



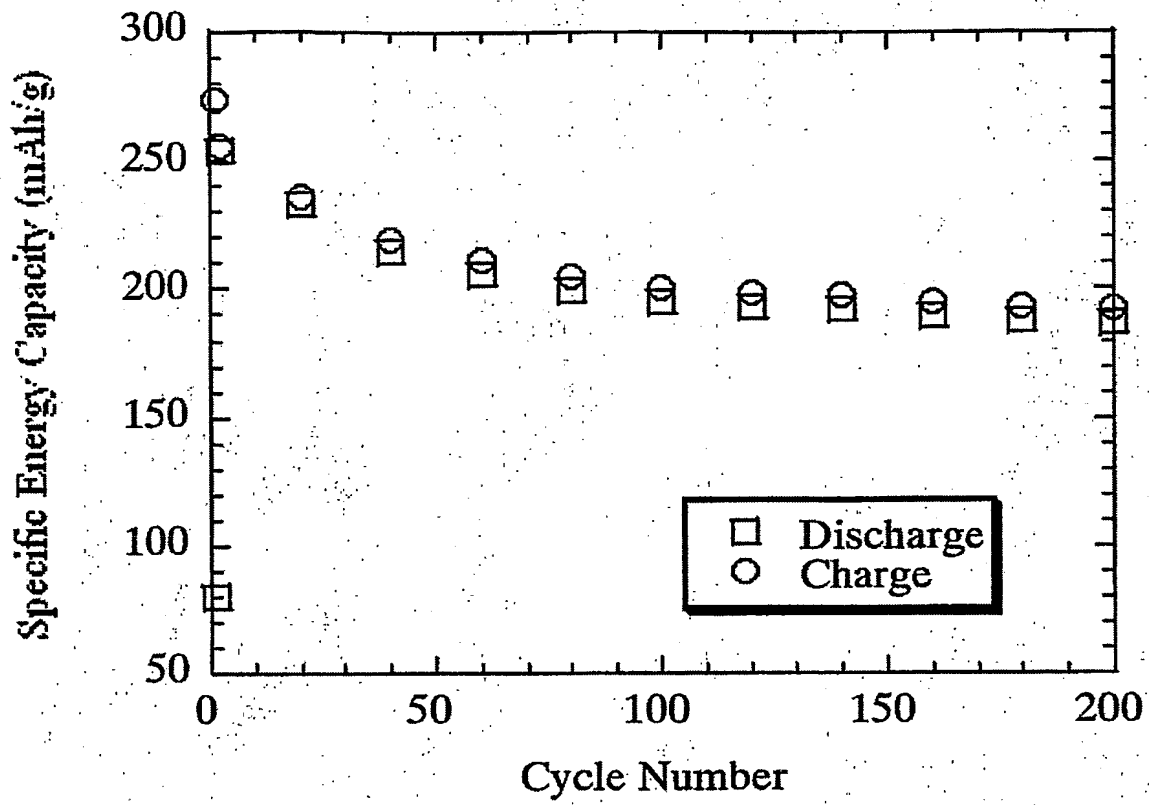
【図 3】



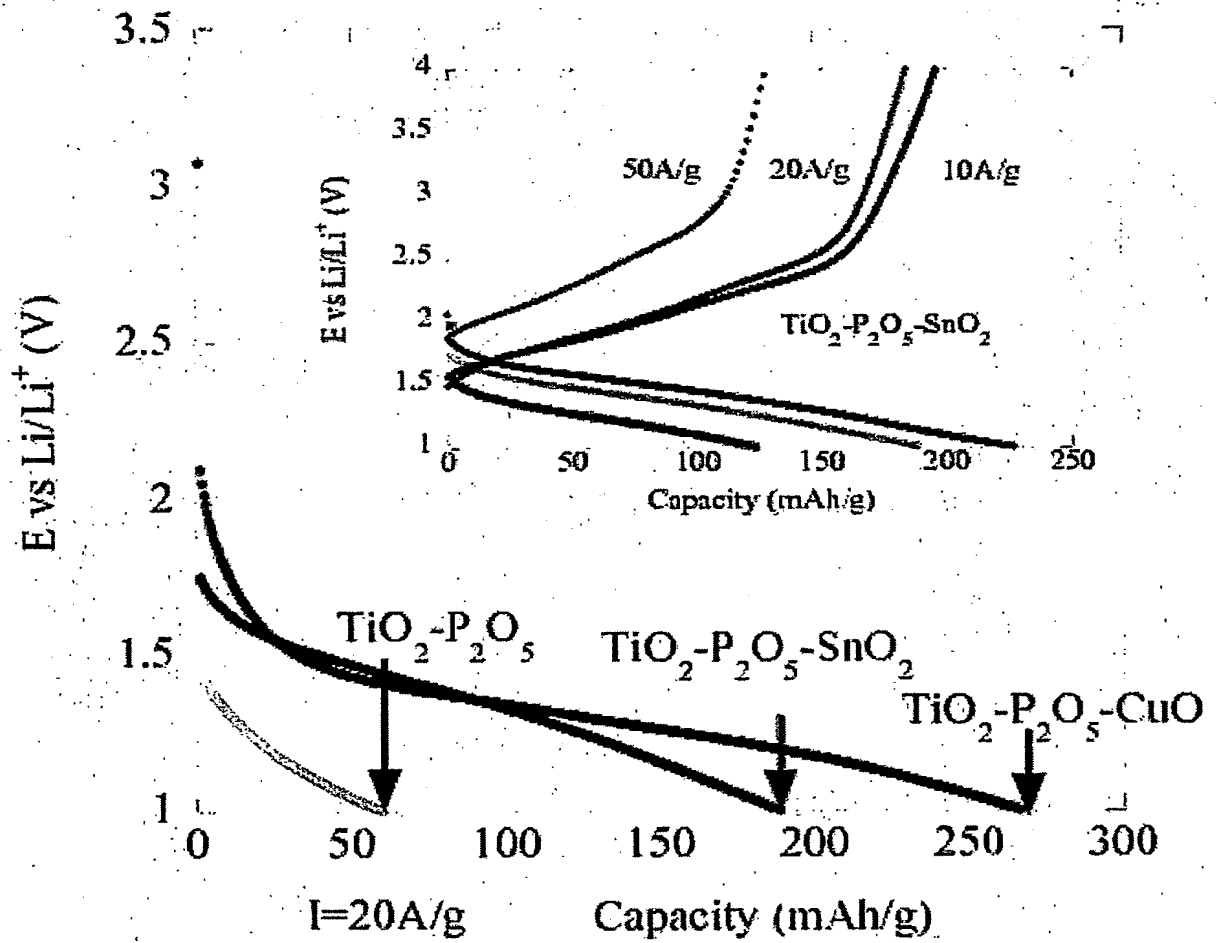
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【書類名】 要約書

## 【要約書】

【課題】 (1) ナノポーラス構造のフレームワークの中に活物質金属酸化物のナノ微結晶を有する三次元構造を持つメソポーラス金属酸化物を製造すること、(2) ナノポーラス構造のフレームワークの中に電子電導パスとイオン電導パスを有すること、(3) 10A/g ハイ充・放電レートでも、容量には、数百サイクル後にも高い可逆容量 (例えば:  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ :  $x=0.5\sim0.8$ ) を維持させること、(4) 充・放電レートが 0.1A/g から 0.5A/g、2.0A/g、10A/g まで上げて、高い可逆充・放電容量 (例えば:  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ :  $x=0.5\sim0.8$ ) を維持すること、ができる金属酸化物系電極材料を備えた二次電池の開発。

【解決手段】 規則的に配列したメソ細孔を有する三次元構造を備えているナノサイズ微結晶酸化物-ガラス複合メソポーラスからなる電極で構成されていることを特徴とする二次電池。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 2 7 1 9 8 4
受付番号	5 0 4 0 1 5 8 9 0 4 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 9 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 9月17日



特願 2 0 0 4 - 2 7 1 9 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016981

International filing date: 16 November 2004 (16.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-271984  
Filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse